

REC'D 12 MAR 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

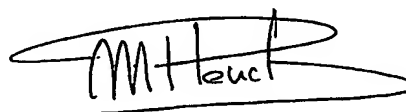
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

ceifa
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 0 8 / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 12 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0215737 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 12 DEC 2002		<input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) SP 21663 FG OA 02422			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) POLYMERE ACRYLIQUE, DISPERSION DUDIT POLYMERE STABLE DANS UN MILIEU ORGANIQUE NON AQUEUX ET COMPOSITION COMPRENANT LADITE DISPERSION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège		14 rue Royale	
Rue			
Code postal et ville		75 008 PARIS	
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES Réserve à l'INPI
DATE **12 DEC 2002**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0215737**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

09 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	DU BOISBAUDRY
Prénom	Dominique
Cabinet ou Société	BREVALEX
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	CPI 95 304
Adresse	Rue 3, rue du Docteur Lancereaux
	Code postal et ville 75 008 PARIS
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 53 83 94 00
N° de télécopie (facultatif)	01 45 63 83 33
Adresse électronique (facultatif)	brevets.patents@brevaalex.com
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
D. DU BOISBAUDRY CPI 950304	L. MARIELLO

POLYMÈRE ACRYLIQUE, DISPERSION DUDIT POLYMÈRE STABLE
DANS UN MILIEU ORGANIQUE NON AQUEUX ET COMPOSITION
COMPRENANT LADITE DISPERSION

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à des polymères acryliques aptes à former une dispersion de particules stables dans un milieu organique non aqueux.

L'invention a également trait à un procédé de préparation desdits polymères.

Enfin, l'invention a trait à une dispersion stable de particules formées par ledit polymère dans un milieu organique non aqueux donné et l'utilisation de cette dispersion dans des compositions cosmétiques.

Il est déjà connu d'utiliser dans le domaine de la cosmétique des dispersions de particules de polymère dans des milieux organiques, en tant qu'agents filmogène dans différentes formulations de cosmétique, telles que les mascaras, les eye-liners, les ombres à paupières ou les vernis à ongles.

Ainsi, dans la demande de brevet européen EP 0 749 747 déposée par la demanderesse, il est décrit une composition comprenant une dispersion de particules de polymères non solubles dans un milieu non aqueux, ladite dispersion étant stabilisée par ajout de polymères stabilisants.

Les polymères stabilisants selon ce document se lient de manière non covalente par le biais

d'interactions physiques sur les polymères non solubles évoquées ci-dessus.

Toutefois, ce type de composition présente les inconvénients suivants :

5

- Elle nécessite l'ajout dans le milieu non aqueux d'une quantité de polymères dits stabilisants supérieure à celle effectivement liée aux particules de polymères non solubles, afin d'obtenir une dispersion desdites particules relativement stable ;
- Lors de l'ajout dans ces compositions d'adjuvants, tels que des pigments, une partie des polymères stabilisants a tendance à se désorber des particules de polymères non solubles pour s'associer avec lesdits adjuvants, ce qui contribue à déstabiliser la dispersion, notamment par formation d'agglomérats entre les particules de polymères.

Le document JP 11181003 décrit des polymères aptes à former des particules solides sans ajout de polymères stabilisants mais toutefois ces particules sont instables dans des milieux organiques non aqueux.

La demanderesse a découvert, de manière surprenante, de nouveaux polymères, aptes à former des particules stables dans un milieu organique non aqueux, sans ajout de polymères stabilisants.

Ainsi, la présente invention a pour but de proposer des polymères, formant dans un milieu organique non aqueux, une dispersion de particules individuelles autostabilisées, sans former

d'agglomérats de particules et de sédiments insolubles après mise au repos de la dispersion, par exemple, une journée à température ambiante.

Un objet de la présente invention est donc
5 de proposer un polymère acrylique comprenant un squelette insoluble dans un milieu organique non aqueux et une partie soluble dans ledit milieu constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette, ledit polymère étant susceptible d'être
10 obtenu par polymérisation radicalaire dans ledit milieu organique non aqueux :

- d'un ou plusieurs monomères acryliques, pour former ledit squelette insoluble ;

- d'un ou plusieurs macromonomères
15 comportant un groupe terminal apte à réagir pendant la polymérisation pour former les chaînes latérales, le ou lesdits macromonomère(s) ayant une masse moléculaire en poids supérieure ou égale à 200 ;
ladite partie soluble représentant 0,05 à 20% en poids
20 du polymère, ledit polymère ayant une masse moléculaire en poids allant de 10 000 à 300 000.

De préférence, le polymère présente une masse moléculaire en poids allant de 20 000 à 200 000, mieux encore de 25 000 à 150 000.

25

Les polymères de l'invention peuvent se présenter sous différentes formes, en particulier sous forme de polymères statistiques.

On précise que, selon l'invention, dans ce
30 qui précède et ce qui suit, on entend par polymère

acrylique, un polymère obtenu par polymérisation radicalaire entre :

- un ou plusieurs monomères comportant au moins une insaturation éthylénique, dont l'homopolymère ou les copolymères correspondants sont insolubles dans le milieu organique non aqueux considéré, c'est-à-dire que l'homopolymère ou les copolymères mentionnés ci-dessus sont sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante dans ledit milieu organique non aqueux ;

- avec un ou plusieurs macromonomères dont l'homopolymère ou les copolymères statistiques correspondants sont solubles dans le milieu organique considéré, c'est-à-dire que l'homopolymère ou les copolymères susmentionnés sont complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids et à température ambiante dans ledit milieu organique non aqueux.

On entend, dans ce qui précède et ce qui suit, par 'milieu organique non aqueux', un milieu constitué d'un ou plusieurs composés non aqueux, ledit milieu pouvant contenir au plus 1% en poids d'eau.

On entend, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, par 'macromonomère' tout oligomère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe terminal apte à réagir lors de la réaction de polymérisation pour former les chaînes latérales, ledit groupe pouvant être un groupe à insaturation éthylénique susceptible de polymériser par voie radicalaire avec les monomères acryliques, un groupe

fonctionnel réactif susceptible de réagir avec les monomères acryliques ou bien avec le squelette en cours de formation lors de la polymérisation.

5 Ainsi, les polymères selon l'invention se présentent sous la forme de polymères insolubles comprenant un squelette (ou chaîne principale) constitué par un enchaînement de motifs acryliques résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs
10 monomères acryliques et comprenant des chaînes latérales (ou greffons) issus de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente audit squelette (ou chaîne principale).

15 Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans le milieu organique considéré alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ledit milieu.

 Grâce aux caractéristiques susmentionnées,
20 les polymères, selon l'invention, ont la capacité, dans un milieu organique donné, de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité
25 de ces particules. De telles particules résultant des caractéristiques des polymères de l'invention, ont la particularité de ne pas s'agglomérer dans ledit milieu et donc de s'autostabiliser et former une dispersion dans ledit milieu de particules de polymères
30 particulièrement stable. On précise que par dispersion stable, on entend, selon l'invention, une dispersion

qui n'est pas susceptible de former de dépôt solide, ou de déphasage liquide/solide notamment après une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/min pendant 15 minutes.

5 En particulier, les polymères de l'invention sont aptes à former des particules de taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm, dans un milieu organique non aqueux considéré.

10 De préférence, la partie soluble constituée par les chaînes latérales selon l'invention représente 0,1 à 15%, encore plus préférentiellement de 0,1 à 10%, ou mieux encore de 0,2 à 10% du poids total du polymère.

15 De préférence, les macromonomères, selon l'invention, présentent une masse moléculaire en poids allant de 200 à 20 000, de préférence de 500 à 15 000.

20 Comme énoncé précédemment, les polymères sont susceptibles d'être obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs monomères acryliques avec un ou plusieurs macromonomères dans un milieu organique non aqueux donné.

25 Le milieu organique non aqueux mentionné ci-dessus est, un milieu liquide constitué d'au moins un composé liquide non aqueux et peut être défini par rapport au paramètre de solubilité global de Hansen δ .

30 Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric

A.Grulke de l'ouvrage « Polymer Handbook », 3^{ème} édition, Chapitre VII, pages 519-559 par la relation :

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

5 - d_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;

 - d_P caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ;

10 - d_H caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur,...etc).

 La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de
15 C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters » J.Paint Technol.39, 105 (1967).

 Le milieu organique non aqueux peut être constitué d'au moins un composé liquide choisi dans le groupe constitué par :

20 - les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;

 - les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de
25 Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$;et

 - les mélanges de ceux-ci.

 Parmi les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 17
30 $\text{(Mpa)}^{1/2}$, on peut citer les corps gras liquides, notamment les huiles, qui peuvent être choisies parmi

les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange. Parmi ces huiles, on peut citer les huiles végétales formées
5 par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est-à-dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les
10 esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates et les benzoates,
15 notamment l'adipate de diisopropyle. On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les
20 isoparaffines volatiles. On peut également citer les esters, les éthers, les cétones.

On peut encore citer les huiles de silicone telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués
25 par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

30 On peut citer, en particulier, comme composés liquides ayant un paramètre de solubilité

global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $17 \text{ (Mpa)}^{1/2}$:

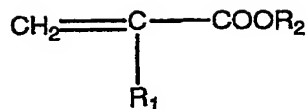
- les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone,
- 5 - les éthers ayant plus de 6 atomes de carbone,
- les cétones ayant plus de 6 atomes de carbone.

Par monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$, on entend les monoalcools gras aliphatiques ayant au moins 6 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon
10 l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol et l'alcool linoléique.

Le choix des monomères constituant le squelette des polymères et des macromonomères, de même
20 que la taille du polymère, des chaînes latérales ainsi que la proportion des chaînes latérales se fera en fonction du milieu non aqueux organique de manière à obtenir une dispersion de particules de polymère stable dans ledit milieu, ce choix pouvant être effectué par
25 l'homme du métier.

A titre d'exemples de monomères acryliques susceptibles de constituer après polymérisation le squelette insoluble du polymère, on peut citer le ou les monomères acryliques choisis parmi les monomères
30 suivants :

- les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle :

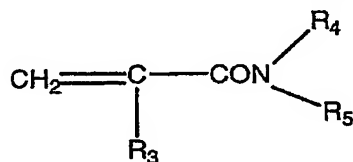
- R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

5 - R_2 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, lesdits groupes pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N
10 et S, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I), ou

- R_2 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone,
15 substitué par au moins un groupe polyoxyéthylène, ledit groupe étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyéthylène ;

A titre d'exemples de R_2 , on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle,
20 méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène.

- les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle :

25 - R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

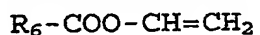
- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ; ou

5 - R_4 représente un atome d'hydrogène et R_5 représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R_4 et R_5 , on peut citer le n-butyle, le t-butyle, le n-propyle.

10

- les esters de vinyle de formule :



dans laquelle :

15 - R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphtalénique ;

20 - des monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique,
25 l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci ;

30 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-

hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ;

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropylméthacrylamide et les sels de ceux-ci ;

et les mélanges de ceux-ci.

Il est entendu que ces monomères acryliques non polymérisés peuvent être solubles dans le milieu non aqueux considéré, mais deviennent insolubles après polymérisation en une quantité appropriée, ce qui est l'objectif de la présente invention.

Les macromonomères constituant après réaction les chaînes latérales du polymère selon l'invention, comporte un groupe terminal apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques ou le squelette en croissance pour former lesdites chaînes.

Ce groupe terminal peut être, selon l'invention, un groupe à insaturation éthylénique, en particulier un groupe choisi parmi les groupes vinyle, allyle, méthallyle, (méth)acryloyle, vinylbenzoyle, vinylbenzyle, alcényle en C1-C4, cycloalcényle en C1-C6. Ce groupe peut être un groupe réactif susceptible

de réagir avec le squelette ou les monomères le constituant (telle que OH, NH₂, COOH, anhydride).

A titre d'exemples de macromonomomères
5 pouvant être utilisés dans le cadre de cet invention,
on peut citer :

- les polyoléfines, telles que celles à
base de polyéthylène, polypropylène, polyéthylène-
10 polypropylène, polyéthylène-polybutylène, polyisoprène,
polybutadiène, poly(éthylène/butylène)-polyisoprène et
plus particulièrement le méthacrylate de
poly(éthylène/butylène) commercialisé sous la
dénomination Kraton Liquid L-1253 par Kraton Polymers ;

15 - les homopolymères ou copolymères
d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou
ramifié comportant de 8 à 22 atomes de carbone, tels
que les macromonomères à base de poly(acrylate éthyl-2-
hexyle), de poly(acrylate de dodécyle) ;

20 - les polydiméthylsiloxanes tels que les
méthacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes commercialisés
sous la dénomination PS560-K6 par UCT (United Chemical
Technologies , Inc) ou sous la dénomination MCR-M17
par Gelest, Inc.

25 Il est entendu que le choix des
macromonomères utilisables dans le cadre de cette
invention peut être effectué aisément par l'homme du
métier, en fonction du milieu organique considéré.

De préférence, les macromonomères de
30 l'invention présentent une température de transition

vitreuse inférieure ou égale à 25°C, de préférence inférieure ou égale à 0°C.

Des polymères particulièrement avantageux selon l'invention sont ceux obtenus par polymérisation :

- du monomère acrylate de méthyle et du macromère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) dans l'isododécane ; ou
- du monomère acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) dans l'isododécane ; ou
- du monomère acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane (PS560-K6) dans le décaméthylcyclopentasiloxane.

La présente invention a également trait à une dispersion non aqueuse comprenant un milieu organique non aqueux et des particules constituées d'au moins un polymère, ledit milieu et ledit polymère étant tels que définis précédemment.

Avantageusement, les particules de polymères se présentent sous la forme de particules nanométriques, ayant une taille moyenne pouvant aller de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm.

Du fait de cette taille très faible, les particules entrant dans la constitution de la dispersion sont particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats. Par conséquent, la dispersion de particules est une dispersion stable, dans le milieu organique non aqueux considéré et ne

forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée, par exemple, à température ambiante pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures).

L'invention a également trait à un procédé
5 de préparation d'un polymère ou d'une dispersion de
particules dudit polymère, tel que décrits
précédemment, ledit procédé comprenant une étape
consistant à réaliser une copolymérisation radicalaire,
dans un milieu organique non aqueux, répondant à la
10 définition donnée précédemment, d'un ou plusieurs
monomères acryliques tels que définis précédemment avec
un ou plusieurs macromonomères tels que définis
précédemment.

Le milieu organique non aqueux est
15 constitué d'au moins un composé liquide non aqueux
défini par l'espace de solubilité de Hansen, tel que
cela est explicité précédemment.

D'une manière classique, la
copolymérisation peut être effectuée en présence d'un
20 initiateur de polymérisation. Les initiateurs de
polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires.

De manière générale, un tel initiateur de
polymérisation peut être choisi parmi les composés
organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde,
25 dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-
éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que
l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvalero-
nitrile.

La réaction peut être également initiée à
30 l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation telle
que des UV, des neutrons ou par plasma.

D'une manière générale, pour mettre en œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va réaliser, au moins une partie du milieu non aqueux, une
5 partie des monomères acryliques, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, le milieu
10 réactionnel forme un milieu relativement homogène.

Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et
15 limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie restante de monomère et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se
20 stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans le milieu dans lequel elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence de chaînes latérales solubles dans ledit milieu.

25

La dispersion de particules de polymères selon l'invention peut être utilisée dans tout type de compositions et notamment dans une composition cosmétique, pharmaceutique et/ou hygiénique, telle
30 qu'une composition de soin ou de maquillage pour la

peau ou des matières kératiniques ou encore une composition capillaire ou une composition solaire.

L'invention a donc également trait à une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement, pharmaceutiquement et/ou hygiéniquement acceptable, une dispersion de particules de polymère telle que définie précédemment.

Selon l'application recherchée, la composition peut contenir les adjuvants habituels que l'on incorpore dans des compositions cosmétiques, pharmaceutiques et/ou hygiéniques.

Parmi ces adjuvants, on peut citer les corps gras, et notamment les cires, les huiles, les gommes et/ou les corps gras pâteux, hydrocarbonés et/ou siliconés, et les composés pulvérulents tels que les pigments, les charges et/ou les nacrés.

Parmi les cires susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer, seules ou en mélange, les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles ; la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ourrury, du Japon, les cires de fibres de liège ou de canne à sucre ; les cires de paraffine, de lignite ; les cires microcristallines ; la cire de lanoline ; la cire de montan ; les ozokérites ; les cires de polyéthylène ; les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch ; les huiles hydrogénés, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C. On peut également utiliser des cires de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyls, alcoxys, et/ou esters de polyméthylsiloxane.

Parmi les huiles susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer, seules ou en mélange, les huiles hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ou de vaseline ; le perhydrosqualène ; l'huile d'acara ; l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; des alcools tels que l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol. On peut également citer les huiles siliconées telles que le PDMS, éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones. On peut également citer des huiles volatiles, telles que la cyclotétradiméthylsiloxane, la cyclopentadiméthylsiloxane, la cyclohexadiméthylsiloxane, le méthylhexyldiméthylsiloxane, l'hexaméthylidisiloxane ou les isoparaffines.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer parmi les pigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Les charges peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le
5 micatitane, le nacre naturelle, le nitrure de bore, les microsphères creuses telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Coming) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple).

10 La composition peut comprendre en outre tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des acides
15 gras essentiels, des sphingocéryls, des filtres solaires, des tensioactifs, des polymères liposolubles comme les polyalkylènes, notamment le polybutène, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras. Bien entendu, l'homme du métier
20 veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

25 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toute forme acceptable et usuelle pour une composition cosmétique, hygiénique ou pharmaceutique.

30 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme d'émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile, de lotion, de mousse, de spray.

Parmi les applications préférentiellement visées par la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner :

- le domaine des produits capillaires (lavage, soin ou beauté des cheveux), les compositions selon l'invention étant en particulier sous forme d'aérosols, de mousse, de shampooings, d'après-shampooings, de lotions ou de gels coiffants ou traitants, laques ou lotions de mise en forme ou de mise en plis ou encore de fixation ;

- le domaine des produits de maquillage, en particulier pour le maquillage des cils, les compositions étant sous forme de mascara ou de eyeliner ; de rouge à lèvres ou de brillant à lèvres ou de fond de teint, de fond de teint, ou encore de fards à joues ou à paupières ;

- le domaine des produits de soin de la peau du corps et du visage, notamment les produits solaires ou autobronzants.

Enfin, la présente invention a pour objet un procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou le nettoyage et/ou le maquillage des matières kératiniques consistant à appliquer sur les matières kératiniques, une composition telle que définie précédemment.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail à la lumière des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION**EXEMPLES.**

Les présents exemples illustrent la préparation de polymères conformes à l'invention, aptes
5 à former une dispersion de particules dans un milieu organique considéré.

Dans ces exemples, on détermine, après préparation de ladite dispersion, les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) du polymère,
10 la température de transition vitreuse, la teneur en matière sèche (ou extrait sec) et la taille des particules de polymères.

Les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont déterminées par chromatographie
15 liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La mesure de la température de transition vitreuse (Tg) est effectuée selon la norme ASTM D3418-97, par
20 analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry) sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et + 150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 µl.

25 La préparation des creusets se fait de la manière suivante : dans un creuset en aluminium de 150 µl on introduit 100 µl de la dispersion obtenue et on laisse le solvant s'évaporer pendant 24h à température ambiante et à 50% d'HR. Renouveler l'opération puis
30 introduire le creuset dans le calorimètre Mettler DSC30

La teneur en matière sèche (ou extrait sec), c'est à dire la teneur en matière non volatile, peut être mesurée de différentes manières, on peut citer par exemple les méthodes par séchage à l'étuve ou
5 les méthodes par séchage par exposition à un rayonnement infrarouge.

De préférence, la quantité de matière sèche, communément appelée « extrait sec » des compositions selon l'invention, est mesurée par
10 échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de 2 μm à 3,5 μm de longueur d'onde. Les substances contenues dans lesdites compositions qui possèdent une pression de vapeur élevée, s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte
15 de poids de l'échantillon permet de déterminer « l'extrait sec » de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de
20 l'appareil fournie par Mettler.

Le protocole de mesure est le suivant :

On étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de
25 température de 120°C pendant une heure. La masse humide de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

30 La teneur en matière sèche est calculée de la manière suivante :

Extrait Sec = 100 x (masse sèche / masse humide)...

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques, on peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles une distribution granulométrique.

De préférence, les tailles et les distributions de tailles des particules des compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles," Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

La composition est caractérisée par son diamètre « effectif » moyen en volume $D[4,3]$, défini de la manière suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i^4}{\sum_i V_i}$$

où V_i représente le volume des particules de diamètre effectif d_i . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25 °C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante : 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau, 2) homogénéisation de la solution, 3) repos de la solution durant 18 heures, 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

15 EXEMPLE 1.

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et le macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

Le mode opératoire de ce polymère particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 75 g d'heptane, 50 g d'isododécane, 12,75 g d'acrylate de méthyle et 2,25 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 35 g d'acrylate de méthyle et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Granulométrie : 73,5 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

- Extrait sec : 55,1 % dans l'isododécane, réalisé par thermobalance ;

- Transition vitreuse : 8°C par DSC Mettler ;

- Masse moléculaire poids $M_w=44300$;

- Masse moléculaire nombre $M_n=8900$;

- Indice de polydispersité $(M_w/M_n)=4,99$;

- Masse moléculaire du macromonomère
utilisé $M_w = 4000$;

La stabilité de la dispersion obtenue est
mise en évidence par la mise en œuvre du protocole de
5 stabilité suivant:

Dans un tube à hémolyse, on place 8 ml de
la dispersion réalisée et on centrifuge à
4000 tours/min pendant 15 minutes à l'aide d'une
centrifugeuse Jouan C100-S5. Au bout de 15 minutes, on
10 constate qu'il n'y a pas de déphasage ce qui démontre
que la dispersion est stable.

EXEMPLE 2.

15 Cet exemple illustre la préparation d'un
polymère formant une dispersion de particules dans un
solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par
polymérisation d'acrylate de méthoxyéthyle et le
macromonomère correspondant à un copolymère
20 polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

Le mode opératoire de ce polymère
particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 75 g
25 d'heptane, 50 g d'isododécane, 12,75 g d'acrylate de
méthoxyéthyle et 2,25 g de macromonomère du type
copolymère de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253)
et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate
(Trigonox 21S).

30 On agite et on chauffe le mélange
réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure.

Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 35 g d'acrylate de méthoxyéthyle et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Granulométrie : 91,4 nm avec polydispersité de 0,05 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

- Extrait sec : 56,4 % dans l'isododécane, réalisé par thermobalance ;

- Transition vitreuse : -40°C par DSC

Mettler ;

- Masse moléculaire poids $M_w = 71200$;

- Masse moléculaire nombre $M_n = 19300$;

- Indice de polydispersité $(M_w/M_n) = 3,7$;

- Masse moléculaire du macromonomère

utilisé $M_w = 4000$.

Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion obtenue est stable.

5 EXEMPLE 3.

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant siliconé, ledit polymère étant obtenu par
10 polymérisation d'acrylate de méthyle et le macromonomère correspondant au monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane (PS560- K6)

Le mode opératoire de ce polymère particulier est le suivant :

15 Dans un réacteur de 500 mL, on charge 150 g de décaméthylcyclopentasiloxane, 12,75 g d'acrylate de méthyle et 2,25 g de monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane (PS560- K6) et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate
20 (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect
25 transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 35 g d'acrylate de méthyle et 0,5 g de Trigonox 21S.

30 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C A l'issue de cette opération de

chauffage, on obtient une dispersion de particules de polymère stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Granulométrie : 160 nm avec polydispersité de 0,05 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;
 - Extrait sec : 25 % dans, le décaméthylcyclopentasiloxane réalisé par thermobalance ;
 - Transition vitreuse : 7°C par DSC Mettler ;
 - Masse moléculaire poids $M_w = 186800$;
 - Masse moléculaire nombre $M_n = 36830$;
 - Indice de polydispersité $(M_w/M_n) = 5,07$;
 - Masse moléculaire du macromonomère utilisé $M_w = 1000$.
- Après mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion obtenue est stable.

Exemple 4 : Composition de mascara

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

Cire d'abeille	8 g
Cire de paraffine	3 g
Cire de carnauba	6 g
Hectorite modifiée par du chlorure	5,3 g

de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis)

	Carbonate de propylène	1,7 g
	Charge	1 g
5	pigments	5 g
	Dispersion de polymère de l'exemple 1	12 g en MA*
	Isododécane	qsp 100

10 Le mascara, après application sur les cils, est jugé très satisfaisant.

*MA :Matière active.

Exemple 5 : Stick de rouge à lèvres

15 La composition de rouge à lèvres suivante est préparée :

	Cire de polyéthylène	15 %
	Dispersion de polymère de l'exemple 2	10 % en MA
20	Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats)	26 %
	Isododécane	qsp 100
	Pigments	8.6 %

25 La composition obtenue après application sur les lèvres présente de bonnes propriétés cosmétiques.

Exemple 6 : Fond de teint E/H

On prépare une composition de fond de teint comprenant les composés suivants :

5

Phase A	Cetyl Diméthicone copolyol	3 g
	(ABIL EM 90 de la société GOLDSCHMIDT)	
	Succinate d'isostéaryl	0,6 g
	diglycéryle	
	(IMWITOR 780K de la société CONDEA)	
	Isododécane	18,5 g
	Mélange de pigments (oxydes de fer et oxydes de titane hydrophobes)	10 g
	Dispersion de polymère	de 8,7 g en MA l'exemple 3
	Poudre de polyamide (NYLON-12 de Dupont de Nemours)	8 g
	Parfum	qs
Phase B	Eau	qsp 100
	Sulfate de magnésium	0,7 g
	Conservateur (Méthylparaben)	Qs
Phase C	Eau	2 g
	Conservateur (Diazolinyl urée)	Qs

La composition obtenue présente de bonnes propriétés cosmétiques.

Exemple 7

10

On prépare une poudre compactée ayant la composition suivante :

Composition A :

15	- Talc	30 g
	- Oxychlorure de bismuth	10 g
	- Stéarate de zinc	4 g
	- Poudre de Nylon	20 g

- Dispersion de l'exemple 1 5 g

Composition B :

- Oxydes de fer 2 g

- Huile de vaseline 6 g

5

La poudre est obtenue de la façon suivante : on broie la composition A dans un broyeur de type KENWOOD pendant environ 5 minutes sous faible agitation, on ajoute la composition B et on broie l'ensemble environ 2 minutes à la même vitesse, puis 3 minutes à une vitesse plus rapide. On tamise ensuite la préparation sur un tamis de 0,16 mm, puis on compacte ce mélange dans des coupelles.

On obtient une poudre compactée présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

La composition obtenue est aisée et agréable à appliquer. On constate que le film ne migre pas dans les ridules de la peau, même après avoir été porté pendant plusieurs heures.

Exemple 8 : gel pour le visage

On prépare la composition suivante :

- . isopropyl palmitate 10 g
- . vaseline (cire) 5 g
- . hectorite modifiée (argile) 0,15 g
- . ozokérite (cire) 5 g
- 5 . septaoléate de sorbitane oxyéthyléné (400E) 5 g
- . dispersion de l'exemple 1 (25% de matière sèche) 75 g

On obtient un gel ayant de bonnes propriétés cosmétiques.

10 Exemple 9 : huile de soin

On prépare la composition suivante :

- . dispersion de l'exemple 2 (25% de matière sèche) 70 g
- . huile de jojoba 15 g
- . huile de soja 15 g

15 On obtient une huile de soin qui peut être appliquée sur le corps ou le visage.

REVENDICATIONS

1. Polymère acrylique comprenant un squelette insoluble dans un milieu organique non aqueux et une partie soluble dans ledit milieu constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette, ledit polymère étant susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ledit milieu organique non aqueux :

- d'un ou plusieurs monomères acryliques, pour former ledit squelette insoluble ;
 - d'un ou plusieurs macromonomères comportant un groupe terminal apte à réagir pendant la polymérisation pour former les chaînes latérales, le ou lesdits macromonomère(s) ayant une masse moléculaire en poids supérieure ou égale à 200 ;
- ladite partie soluble représentant 0,05 à 20% en poids du polymère, et ledit polymère ayant une masse moléculaire en poids allant de 10 000 à 300 000.

20

2. Polymère selon la revendication 1, pour lequel le milieu organique non aqueux est constitué d'au moins un composé liquide non aqueux choisi dans le groupe constitué par :

- les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- les mélanges de ceux-ci.

30

3. Polymère selon la revendication 2, pour lequel le composé liquide non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à 17 (MPa)^{1/2} est choisi parmi les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange ; les esters ; les cétones ; les éthers ; les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, éventuellement volatils.

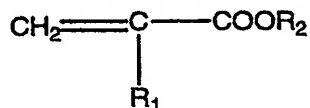
4. Polymère selon la revendication 2 ou 3, pour lequel le composé liquide non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à 17 (MPa)^{1/2} est choisi dans le groupe constitué par les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, les éthers ayant plus de 6 atomes de carbone, les cétones ayant plus de 6 atomes de carbone.

5. Polymère selon la revendication 2, pour lequel les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} sont choisis dans le groupe formé par les monoalcools aliphatiques gras ayant au moins 6 atomes de carbone.

6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, formant des particules dans ledit milieu organique non aqueux d'une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm.

7. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères suivants :

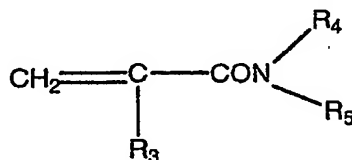
- 5 - les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- 10 - R₂ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, lesdits groupes pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N
- 15 et S, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I), ou
- R₂ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone,
- 20 substitué par au moins un groupe polyoxyéthylène, ledit groupe étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyéthylène ;

- les (méth)acrylamides de formule :



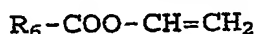
- 25 dans laquelle :

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ; ou

5 - R_4 représente un atome d'hydrogène et R_5 représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

- les esters de vinyle de formule :



dans laquelle :

10 - R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;

15

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, 20 l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci ;

25 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ;

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropylméthacrylamide et les sels de ceux-ci ;
et les mélanges de ceux-ci.

8. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le ou les macromonomères sont choisis parmi :

- les polyoléfines, telles que celles à base de polyéthylène, polypropylène, polyéthylène-polypropylène, polyéthylène-polybutylène, polyisoprène, polybutadiène, poly(éthylène/butylène)-polyisoprène et plus particulièrement le méthacrylate de poly(éthylène/butylène) commercialisé sous la dénomination Kraton Liquid L-1253 par Kraton Polymers ;

- les homopolymères ou copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou ramifié comportant de 8 à 22 atomes de carbone, tels que les macromonomères à base de poly(acrylate éthyl-2-hexyle), de poly(acrylate de dodécyle);

- les polydiméthylsiloxanes tels que les méthacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par UCT (United Chemical Technologies , Inc) ou sous la dénomination MCR-M17 par Gelest, Inc.

9. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, susceptible d'être obtenu par polymérisation :

5 - du monomère acrylate de méthyle et du macromère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) dans l'isododécane ; ou

- du monomère acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) dans l'isododécane ; ou

10 - du monomère acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane (PS560-K6) dans le décaméthylcyclopentasiloxane.

15 10. Dispersion non aqueuse comprenant un milieu organique non aqueux et des particules constituées d'au moins un polymère, ledit milieu et ledit polymère étant tels que définis dans les revendications 1 à 9.

20 11. Dispersion selon la revendication 10, ladite dispersion étant une dispersion stable dans le milieu organique non aqueux considéré.

25 12. Procédé de préparation d'un polymère selon la revendication 1 à 9 ou d'une dispersion selon la revendication 10 ou 11, comprenant une étape consistant à réaliser une copolymérisation radicalaire, dans un milieu organique non aqueux, d'un ou plusieurs
30 monomères acryliques avec un ou plusieurs macromonomères, ledit milieu, le ou lesdits monomères,

le ou lesdits macromonomères étant tels que définis dans les revendications 1 à 9.

5 13. Procédé de préparation selon la revendication 12, dans lequel la copolymérisation est initiée en présence d'un amorceur radicalaire.

10 14. Procédé de préparation selon la revendication 13, dans lequel ledit amorceur peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate, les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvalero-nitrile.

15 15. Composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement, pharmaceutiquement et/ou hygiéniquement acceptable, une dispersion de particules d'un polymère selon la revendication 10 ou 11.

20 16. Composition selon la revendication 15, comprenant, en outre, des corps gras choisis dans le groupe formé par les cires, les huiles, les gommes, les corps gras pâteux, hydrocarbonés ou siliconés.

25 17. Composition selon la revendication 15 ou 16, comprenant, en outre, des pigments, des charges et/ou des nacres.

30 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, se présentant sous la forme

d'une composition de soin ou de maquillage de la peau ou des matières kératiniques, ou encore d'une composition capillaire ou d'une composition solaire.

- 5 19. Procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou le nettoyage et/ou le maquillage des matières kératiniques consistant à appliquer sur les matières kératiniques, une composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		SP 21663/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.15737 DU 12.12.2002
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) POLYMERE ACRYLIQUE, DISPERSION DUDIT POLYMERE STABLE DANS UN MILIEU ORGANIQUE NON AQUEUX ET COMPOSITION COMPRENANT LADITE DISPERSION.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LION
	Prénoms	Bertrand
Adresse	Rue	3 rue Monsieur le Prince
	Code postal et ville	91527 LUZARCHES
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 04 FEVRIER 2003 D. DU BOISBAUDRY		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.